



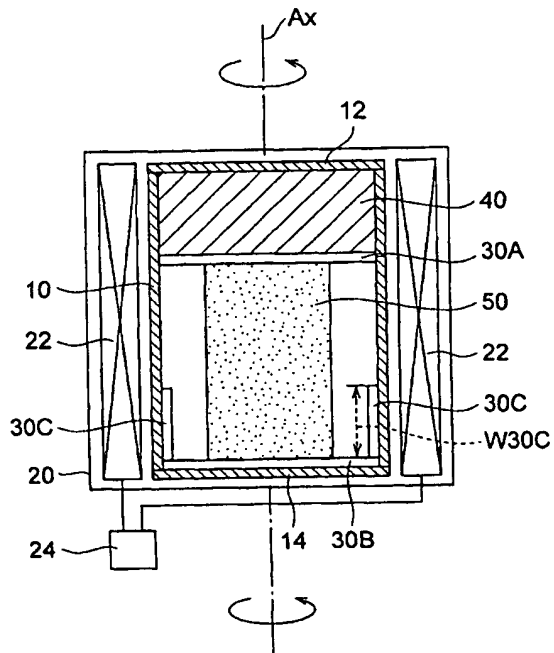
<p>(51) 国際特許分類7 C03B 20/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/44678</p> <p>(43) 国際公開日 2000年8月3日(03.08.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00469</p> <p>(22) 国際出願日 2000年1月28日(28.01.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/20826 1999年1月28日(28.01.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 ニコン(NIKON CORPORATION)[JP/JP] 〒100-8331 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 藤原誠志(FUJIWARA, Seishi)[JP/JP] 小峯典男(KOMINE, Norio)[JP/JP] 神保宏樹(JINBO, Hiroki)[JP/JP] 〒100-8331 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 株式会社 ニコン 知的財産部内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 長谷川芳樹, 外(HASEGAWA, Yoshiki et al.) 〒104-0061 東京都中央区銀座二丁目6番12号 大倉本館 創英国際特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54)Title: METHOD AND DEVICE FOR FORMING QUARTZ GLASS

(54)発明の名称 石英ガラスの成形方法及びその成形装置

(57) Abstract

A method of forming quartz glass by pressurizing at least one set of opposing planes of synthetic quartz bulk by a pressurizing means, characterized in that an air-permeable elastic member is disposed between the pressurizing means and the above planes of the synthetic quartz bulk pressurized by the pressurizing means and the synthetic quartz bulk is pressurized by the pressurizing means via the elastic member, whereby it is possible to satisfactorily control the amount of bubbles remaining in the quartz glass formed body after formation to thereby provide a method of producing quartz glass having excellent optical characteristics with an excellent yield.



(57)要約

少なくとも一組の対向する面を有する合成石英バルクの前記面を加圧手段により高温条件のもとで加圧する石英ガラスの成形方法であって、加圧手段と該加圧手段により加圧される合成石英バルクの前記面との間に通気性を有する弾性部材が配置されており、該弾性部材を介して前記加圧手段により前記合成石英バルクを加圧することを特徴とする。これにより成形後の石英ガラス成形体の内部に残存する気泡の量を十分に抑制することができる。従って、優れた光学特性を有する石英ガラスを歩留まりよく製造することのできる方法を提供することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CC	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウエー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明細書

### 石英ガラスの成形方法及びその成形装置

#### 技術分野

- 5 本発明は、合成石英バルクを加熱及び加圧することにより所望の形状の石英ガラスに成形する方法及びその成形装置に関するものである。

より詳細には、四塩化ケイ素、シラン、有機ケイ素等のケイ素化合物を原料として製造される合成石英バルクや更に Ge、Ti、B、F、Al 等の屈折率を変化させる成分を添加した合成石英バルクを加圧成形して、例えばレチクル（フォトマスク）基板や結像光学系等の光学部材に適した優れた光学特性を有する石英ガラス成形体を歩留まりよく製造する方法、及びそのための成形装置に関するものである。

10

#### 背景技術

- 15 IC、LSI等の集積回路パターン転写には、主に縮小投影露光装置（または光リソグラフィ装置）が用いられる。この装置に用いられる投影光学系には、集積回路の高集積化に伴って広い露光領域とその露光領域全体にわたるより高い解像力が要求されている。投影光学系の解像力の向上については、露光波長をより短くするか、あるいは投影光学系の開口数（NA）を大きくすることが考えられる。
- 20

露光波長については、g線（436nm）からi線（365nm）、更にはKrF（248nm）エキシマレーザやArF（193nm）エキシマレーザへと短波長化が進められている。また、更に集積回路の高集積化を進めるに当たって、現在、F<sub>2</sub>（157nm）エキシマレーザ、X線、電子線を光源に用いる方法が

25 検討されている。この中で、これまでの設計思想を生かして作製することが可能なF<sub>2</sub>エキシマレーザを用いた縮小投影露光装置がにわかに脚光を浴びてきてい

る。

5 一般に、i線より長波長の光源を用いた縮小投影露光装置の照明光学系あるいは投影光学系の光学部材として用いられる光学ガラスは、i線よりも短い波長領域では光透過率が急激に低下し、特に250nm以下の波長領域ではほとんどの光学ガラスで透過しなくなってしまう。そのため、エキシマレーザを光源とした縮小投影露光装置の光学系を構成するレンズの材料には、石英ガラス、又は、フッ化カルシウム若しくはフッ化バリウム等のフッ化物単結晶が使用可能である。これらの材料はエキシマレーザの結像光学系で色収差補正を行う上で不可欠な材料である。

10 縮小投影露光装置でウェハー上に回路を焼き付けるためのもう一つの重要な要素としてレチクルが挙げられる。このレチクルに用いられる材料としては、エキシマレーザ耐久性等の透過特性はもとより、基板の発熱による熱膨張が大きな問題になるため、透過特性が良好でなおかつ熱膨張係数の小さい石英ガラスが用いられている。また、レチクルに使用される材料は、製造プロセスの観点からその耐薬品性、耐エッチング特性も重要である。

15 直接法と呼ばれる石英ガラス製造方法は、石英ガラス製バーナにて支燃性ガス（一般に酸素ガス）及び可燃性ガス（水素ガス或いは天然ガス）を混合・燃焼させ、バーナから原料ガスとして高純度の四塩化ケイ素ガスをキャリアガス（酸素ガス、水素ガス、不活性ガス等）で希釈して噴出させ、原料ガスを周囲の酸素ガス及び水素ガスの燃焼により生成する水と反応（加水分解反応）させて石英ガラス微粒子を発生させ、その石英ガラス微粒子をバーナ下方にあり、回転、揺動及び引き下げ運動を行っている石英ガラス板等からなるターゲット上に堆積させ、同時に酸素ガス及び水素ガスの燃焼熱により溶融し、更にガラス化して石英ガラスインゴットを得る方法である。この方法によると、比較的大きな径の石英ガラスインゴットを得ることが可能である。

25 また、直接法以外の石英ガラスインゴットの製造方法としては光ファイバーの

製造に用いられる技術を応用したVAD (vapor-phase axial deposition) 法がある。これは多孔質石英ガラス母材を雰囲気加熱処理にて透明化する方法である。

上記のような製造方法により製造される石英ガラスインゴットは、更に切り出されて所定の大きさと形状とを有するガラスブロック（合成石英バルク）とされる。次いでこの合成石英バルクは、グラファイト製の成形容器などを使用して高温で成形され所望の形状及び大きさの石英ガラス成形体とされてレクチル等の光学部材として使用される。

このような石英ガラスの成形方法としては、グラファイト製成形容器内で、絶対圧が0.1～760 Torrのヘリウムガス雰囲気下、1700℃以上の温度のもとで成形し、次いで1100～1300℃まで急冷する成形方法が特開昭56-129621号公報に開示されている。また、グラファイト製成形容器が2分割以上の縦型構造である成形方法が特開昭57-67031号公報に開示されている。更に、石英ガラスと成形容器の熱膨張率差に起因する応力を緩和する構造を有するグラファイト製成形容器を用いて1600～1700℃で成形する方法が特開平4-54626号公報に開示されている。

#### 発明の開示

しかしながら、上記従来の成形方法では、高温で加圧成形を行っている最中に合成石英バルク（石英ガラス）内に気泡が発生し、この気泡が成形後の石英ガラス成形体内に多量に残存してしまうという問題があった。このように多量の気泡が内部に残存する石英ガラス成形体は光学部材として使用できない。特に、Ge、Ti、B、F、Al等の屈折率を変化させる成分を導入した合成石英バルクの場合にはその粘性が大きくなるため多量の気泡が成形後の石英ガラス成形体の内部に残存してしまう傾向がある。

また、一般に合成石英バルク（石英ガラス）を成形容器にて加圧成形する場合には、高温で成形した後に室温まで冷却する際に、合成石英バルクと成形容器の

構成材料とがそれぞれ大きく異なる熱膨張係数を有しているため、合成石英バルクと成形容器と間に大きな収縮の差が発生する。そのため、従来の方法では、合成石英バルク及び成形容器に不必要な応力が加わり、加圧成形した石英ガラス成形体のひび割れや、成形容器の破損をも招くことがあった。

5       また、高温では合成石英バルクと成形容器の構成材料が反応を起こしてしまうという問題もある。例えば、成形容器としてグラファイト製成形容器を使用した場合には、高温のもとで合成石英バルクとグラファイトが反応して炭化ケイ素が生成してしまう。そのため、成形後の石英ガラス成形体の表面は、成形温度によって表面に凹凸が生じ、そこから亀裂が生じることもあった。

10       そこで本発明は、四塩化ケイ素、シラン、有機ケイ素等のケイ素化合物を原料として製造される合成石英バルクや、更には Ge、Ti、B、F、Al 等の屈折率を変化させる成分を添加した合成石英バルクを加圧成形して、レチクル基板や結像光学系等の光学部材に適した気泡の残存やひび割れのない優れた光学特性を有する石英ガラス成形体を歩留まりよく製造する方法及びそのための成形装置を提供することを目的とする。

15       本発明者らは上記目的を達成するために鋭意研究を行った結果、処理を行う合成石英バルクと成形容器との間に生じる圧力差を吸収するような通気性を有する弾性部材を合成石英バルクと成形容器との間に挿入することで上記問題点を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

20       すなわち、本発明の石英ガラスの成形方法は、少なくとも一組の対向する面を有する合成石英バルクの該面を加圧手段により高温条件のもとで加圧する石英ガラスの成形方法であって、加圧手段と加圧手段により加圧される合成石英バルクの前記面との間に通気性を有する弾性部材が配置されており、弾性部材を介して加圧手段により合成石英バルクを加圧することを特徴とする。

25       従来は、高温で加圧成形中に合成石英バルク内に気泡が発生し、この気泡が成形後の石英ガラス成形体内に多量に残存してしまうという問題があった。これに

対して、本発明者等は、この気泡は高温で加圧成形を行う際に合成石英バルク内に生じる温度勾配が一因となり発生すると言われており、高温で加圧成形を行う際の合成石英バルク内の温度分布を均一に制御することは困難であることから、気泡の発生自体を抑制することは困難であることを考慮して発生する気泡を合成  
5 石英バルク外及び成形容器外に速やかに逸散させることについて検討し、本発明に到達した。

すなわち、従来の方法に対して本発明においては、合成石英バルクと成形容器の間に通気性を有する弾性部材を挿入することにより、成形時に合成石英バルクの内部に発生する気泡を合成石英バルクの外部に速やかに逸散させることができるので、成形後の石英ガラス成形体の内部に残存する気泡の量を十分に抑制する  
10 ことができる。

また、従来の方法においては、合成石英バルクと成形容器の構成材料とがそれぞれ大きく異なる熱膨張係数を有しているため、合成石英バルクと成形容器との間に大きな収縮の差が発生し、加圧成形した石英ガラス成形体のひび割れや、成形  
15 容器の破損をも招くことがあった。これに対して本発明においては、上記のように、合成石英バルクと成形容器の間に通気性を有する弾性部材を挿入することにより、通気性を有する弾性部材が合成石英バルクと成形容器との間に生じる圧縮応力及び引張応力の吸収媒体として機能するので、加圧成形後の冷却過程で両者間に生じる応力の発生を十分に抑制することが可能になる。

具体的には、成形容器としてグラファイト製成形容器を用いた場合には、石英  
20 ガラス（合成石英バルク）とグラファイトとの線膨張係数は、それぞれ  $5 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、 $2 \times 10^{-4} \sim 6 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$  であり、高温で加圧成形した後の冷却過程において、石英ガラスの収縮の度合は小さく、一方グラファイトの収縮の度合は大きくなる。その結果、合成石英バルクに対しては圧縮応力が、  
25 グラファイトに対しては引張応力が働く。これにより、従来の方法においては、グラファイト製成形容器の破損が起り易くなると共に圧縮応力により石英ガラ

ス成形体もひび割れが起こっていた。特に、屈折率を変化させるような成分を混入させた場合、熱膨張係数に加えて粘性も合成石英バルクとグラファイトとの間で大きく異なってくるため、通常の合成石英バルク以上に成形後の石英ガラス成形体のひび割れやグラファイト製成形容器の破損を招く可能性が大きくなる。これに対して、本発明においては、通気性を有すると共に合成石英バルクと成形容器との間に生じる圧縮応力及び引張応力の吸収媒体として機能する弾性部材を合成石英バルクと成形容器との間に挿入することにより、石英ガラス成形体のひび割れやグラファイト製成形容器の破損を十分に抑制することが可能になる。

更に、本発明においては、合成石英バルクと成形容器の間に通気性を有する弾性部材を挿入することにより、合成石英バルクと成形容器が直接接触することを防止できるので、従来の方法において加圧成形中に発生していた合成石英バルクと成形容器の構成材料との反応を防止できる。

また、本発明の石英ガラスの成形方法においては、弾性部材が、カーボンファイバー製の織布又は不織布であってもよい。

カーボンファイバー製の織布又は不織布は、構造的に良好な通気性を有しているので、これを合成石英バルクと成形容器の間に挿入することにより成形時に合成石英バルク内部で発生する気泡は、より速やかにこのカーボンファイバー製の織布又は不織布内を拡散して外部に逸散させられる。従って、成形後の石英ガラス成形体内に残存する気泡を十分に抑制することができる。

更に、本発明の石英ガラスの成形方法においては、弾性部材が、セラミックファイバー製の織布又は不織布であってもよい。

カーボンファイバー製の織布又は不織布と同様に、セラミックファイバー製の織布又は不織布も構造的に良好な通気性を有している。従って、成形後の石英ガラス成形体内に残存する気泡を十分に抑制することができる。

また、本発明の石英ガラスの成形方法においては、加圧手段による加圧が、大気圧以上の圧力で且つ不活性ガス雰囲気のもとで行われることが好ましい。



このように加圧成形を不活性ガス雰囲気下で行うことにより、合成石英バルクと成形容器の構成材料が反応してしまう不具合をより効果的に防止できる。例えば、成形容器としてグラファイト製成形容器を使用する場合には、合成石英バルクとグラファイト製成形容器が反応して炭化ケイ素が形成される不具合をより効果的に防止できる。

5 更に、本発明の石英ガラスの成形方法においては、加圧手段による加圧が1750～1850℃の温度で且つ10～30分間行われることが好ましい。

このように成形時の温度を1750～1850℃とし、その温度での保持時間を10～30分間にすることにより合成石英バルクと成形容器の構成材料が反応してしまふ不具合の発生をより効果的に防止できる。また、従来の方法においては、合成石英バルクは1400～1600℃の温度領域で結晶化してしまうという問題があったが、このように成形時の温度を1750～1850℃とし、その温度での保持時間を10～30分間にすることにより合成石英バルクの結晶化を抑制することができる。そして、合成石英バルクと成形容器の構成材料との反応の防止及び合成石英バルクの結晶化の抑制が可能となることにより、成形後の石英ガラス成形体に生じる表面の凹凸及び亀裂の発生を防止することができる。更に、このような温度とその保持時間の範囲内で加圧成形を行うことにより、合成石英バルク内部で発生する気泡の量を十分に抑制することもできる。

20 一方、加圧成形時の温度が、1750℃未満であると合成石英バルクの結晶化による歩留りの低下が生じる傾向が大きくなり、1850℃を超えると石英ガラスの揮発により合成石英バルク内に気泡が発生する傾向が大きくなる。また、加圧時間が10分未満であると成形性が低下し、30分を超えると合成石英バルクの結晶化する傾向や合成石英バルク内に気泡が発生する傾向が大きくなる。

25 また、本発明の石英ガラスの成形方法においては、合成石英バルクが対向する一組の面の外縁を結ぶ側面を有しており、この側面と加圧手段との間に弾性部材が配置されていることが好ましい。これにより、加圧成形中に合成石英バルク内

に発生する気泡をより確実に合成石英バルク外部に逸散させること、加圧成形中に合成石英バルクと成形容器との間に生じる圧縮応力及び引張応力の発生をより確実に防止すること、加圧成形中に生じる合成石英バルクと成形容器の構成材料との反応をより確実に防止すること、及び加圧成形後の成形容器の破損をより確実に防止することが可能となる。

5 更に、本発明の石英ガラスの成形方法においては、合成石英バルクが対向する一組の面の外縁を結ぶ側面を有しており、この側面と加圧手段との間に配置されている前記弾性部材の幅が、合成石英バルクの成形後の厚み以下であることが好ましい。これにより、成形後の石英ガラス成形体と弾性部材の破損をより確実に防止することができる。

10 また、本発明の石英ガラスの成形方法においては、弾性部材の有するかさ密度が $0.1 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。

弾性部材のかさ密度が $0.1 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ である場合には、弾性部材はより十分な気孔率（通気性）と弾性とを有していることになる。従って、加圧成形の際に合成石英バルクの内部で発生する気泡を外部に十分に除去することができるので、加圧成形後の石英ガラス成形体の内部に気泡が残存してしまう不具合をより確実に防止することができる。

15 一方、弾性部材のかさ密度が $0.1 \text{ g/cm}^3$ 未満である場合には、弾性部材の強度が不十分となり、加圧成形の際に弾性部材が破損する不具合が生じる傾向が大きくなる。他方、 $0.5 \text{ g/cm}^3$ を超えると弾性部材の弾性が不十分となり、合成石英バルクと成形容器との間に生じる収縮の差による圧縮応力及び引張応力を十分に吸収できず、合成石英バルク又は成形容器が破損する不具合が生じる傾向が大きくなる。

20 更に、本発明の石英ガラスの成形方法においては、弾性部材の有する厚みが、 $1 \sim 20 \text{ mm}$ であることが好ましい。

弾性部材の厚みが $1 \sim 20 \text{ mm}$ である場合には、弾性部材は十分な弾性と気孔

率（通気性）を有していることになる。従って、加圧成形の際に合成石英バルクと成形容器との間に生じる収縮の差による圧縮応力及び引張応力を十分に吸収できると共に合成石英バルクの内部で発生する気泡を外部に十分に除去することができる。

- 5       一方、弾性部材の厚みが1 mm未満である場合には、弾性部材の強度が不十分となり、加圧成形の際に弾性部材が破損する不具合が生じる傾向が大きくなる。他方、20 mmを超えるとハンドリングが悪くなると共に、弾性部材の弾性が不十分となり、加圧成形後の石英ガラス成形体の内部に気泡が残存してしまう不具合を生じる傾向が大きくなる。

- 10       また、本発明の石英ガラスの成形装置は、少なくとも一組の対向する面を有する合成石英バルクを収納する成形容器と、合成石英バルクの前記面を高温条件のもとで加圧する加圧手段と、成形容器を加熱する加熱器とを備えた石英ガラスの成形装置において、加圧手段と加圧手段により加圧される合成石英バルクの前記面との間に通気性を有する弾性部材が配置されており、弾性部材を介して加圧手段により合成石英バルクを加圧することを特徴とする。

- 15       このように本発明の石英ガラスの成形装置は、前記本発明の石英ガラスの成形方法に従い加圧手段と加圧手段により加圧される合成石英バルクの面との間に、通気性を有する弾性部材を配置しているので、加圧成形中に合成石英バルク内に発生する気泡をより確実に合成石英バルク外部に逸散させること、加圧成形中に合成石英バルクと成形容器との間に生じる圧縮応力及び引張応力の発生をより確実に防止すること、加圧成形中に生じる合成石英バルクと成形容器の構成材料との反応をより確実に防止することが可能になる。従って、本発明の石英ガラスの成形装置により、例えばレチクル基板や結像光学系等の光学部材に適した気泡の残存やひび割れのない優れた光学特性を有する石英ガラスを歩留まりよく製造す  
20  
25       ることができる。

### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の石英ガラス成形装置の一例を示す模式断面図である。

図 2 は、図 1 に示す石英ガラス成形装置を使用して合成石英バルクを加圧成形した状態を示す模式断面図である。

5

### 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例を用いて本発明の石英ガラスの成形方法及びその成形装置について詳細に説明する。

図 1 は、本発明の石英ガラス成形装置の一例を示す模式断面図である。また、  
10 図 2 は、図 1 に示す石英ガラス成形装置を使用して合成石英バルクを加圧成形加圧成形した状態を示す模式断面図である。

図 1 に示すように、本実施形態の石英ガラス成形装置は、主としてグラファイト製成形容器 10 と、重石 40 と、通気性を有する弾性部材 30A、30B、30C と、電気炉 20 とから構成されている。

15 グラファイト製成形容器 10 は、筒状の容器であり、その内部に合成石英バルク 50 を収納してこれを加圧成形するためのものである。グラファイト製成形容器 10 の形状は、加圧成形後の合成石英バルク（石英ガラス成形体）50 の形状に応じて選択される。例えば、円形であってもよく、矩形であってもよい。

20 図 1 に示すように、グラファイト製成形容器 10 の上面と下面にはそれぞれグラファイト製の天板 12 と底板 14 がはめ込まれる。底板 14 上には、通気性を有する弾性部材 30B が載置される。弾性部材 30B 上の中央には少なくとも一組の対向する面を有する合成石英バルク 50 が一組の対向する面の一方の面を下にして載置される。合成石英バルク 50 の一組の対向するもう一方の面上には、  
25 通気性を有する弾性部材 30A が載置されている。また、弾性部材 30B 上の外縁部にはグラファイト製成形容器 10 の内側面に接するようにして通気性を有する弾性部材 30C が配置されている。

通気性を有する弾性部材 30A 及び 30B の形状及び大きさは、グラファイト製成形容器 10 の形状に応じて適宜選択される。通気性を有する弾性部材 30C は、リング形状の断面を有する連続環状体であり、そのリング形状は、グラファイト製成形容器 10 の内側面の断面形状に応じて適宜選択される。また、弾性部材 30C の内側面の断面形状は、加圧成形後の合成石英バルク（石英ガラス成形体）50 の形状に応じて選択される。更に、図 2 に示すように、弾性部材 30C の幅（図 1 の W30C 参照）は、成形後の合成石英バルク（石英ガラス成形体）50 の厚み T50 以下に予め設定されている。

また、通気性を有する弾性部材 30A、30B、30C の構成材料は、高温でも十分な弾性と気孔率（通気性）を有し、加圧成形の際に合成石英バルク 50 とグラファイト製成形容器 10 との間に生じる収縮の差による圧縮応力及び引張応力を十分に吸収できる媒体として機能する材料であれば特に限定されなが、カーボンファイバー製の織布又は不織布、セラミックファイバー製の織布又は不織布が好ましく使用される。特に、カーボンファイバー製の織布又は不織布は耐熱性の点で最適である。

また、通気性を有する弾性部材 30A、30B、30C は、かさ密度が  $0.1 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$  の範囲内であり、それぞれの厚みが  $1 \sim 20 \text{ mm}$  の範囲内のものが使用される。更に、厚さ調整の為、2 枚以上の弾性部材を重ねて使用することも可能である。

重石 40 は、加圧手段として機能するものであり。合成石英バルク 50 を高温のもとで加圧成形する際に、合成石英バルク 50 は、自重及び重石 40 の重量により熱変形を起こし成形される。重石 40 は、例えば、カーボングラファイト、セラミックス等を構成材料として製造される。

電気炉 20 は、加熱器として使用するためのものであり、ヒーター 22 とヒーターの出力を制御する温度制御部 24 を備えている。また、電気炉 20 は、内部に不活性ガスを加圧して導入できる構造になっている。更に、図 1 に示すように

電気炉 20 は、回転可能の設置台（図示せず）を備えており、設置台の上に底板 14 を下にして設置されるグラファイト製成形容器 10 を回転させることができる。ここで、成形時の合成石英バルク 50 に対して設置台の回転が及ぼす影響を十分にするために、設置台上にグラファイト製成形容器 10 を設置する時に設置台の回転軸 AX が合成石英バルク 50 の重心を通過するようにすることが望ましい。

温度制御部 24 は、合成石英バルクの加圧成形を行う際に、電気炉 20 内を所望の温度範囲に保つためのものであり、電気炉 20 内の温度をモニタしてヒーターの出力を制御する。また、温度制御部 24 は、加圧成形を行う時間も所望の時間範囲に制御するプログラムを自由に設定できる機能を備えている。

以下に、図 1 及び図 2 に基づいて本発明の石英ガラスの成形方法の一例を説明する。

先ず、直接法或いは VAD 法により石英ガラスインゴットを製造し、更にこれを切り出して所定の大きさと形状とを有する合成石英バルク 50 とする。次に、図 1 に示すように、合成石英バルク 50 を底板 14 をはめ込んだグラファイト製成形容器 10 内に設置する。ここで、グラファイト製成形容器 10 内に合成石英バルク 50 を配置する際には、通気性を有する弾性部材 30A、30B、30C が図 1 に示すように配置される。その後、弾性部材 30A 上に重石 40 をのせて天板 12 をはめ込む。次に、図 1 に示すようにグラファイト製成形容器 10 を電気炉 20 内に設置する。

次に、電気炉 20 内に加圧した不活性ガスを導入して電気炉 20 内を加圧した不活性ガスで置換する。ここで、使用される不活性ガスは特に限定されるものではなく、加圧成形の温度条件において合成石英バルク 50、グラファイト製成形容器 10、及び通気性を有する弾性部材 30A、30B、30C と反応しないガスが適宜選択される。例えば、 $N_2$ 、Ar、He、 $H_2$  が使用される。また、不活性ガスの電気炉 20 内における分圧は 0.05 ~ 1.0 MPa であることが好

ましい。不活性ガスの電気炉20内における分圧が、0.05MPa未満であると、石英ガラスが揮発し易くなり合成石英バルク内に気泡が発生する不具合を招く傾向が大きくなり、一方、不活性ガスの電気炉20内における分圧が、1.0MPaを超えると、合成石英バルク50やグラファイト製成形容器10等が破損する不具合を招く傾向が大きくなる。

次に、電気炉20を作動させ、合成石英バルク50の成形を行う。ここで、成形の昇温、保温、降温の工程は予め電気炉20の制御部24に設定した所定のプログラムのもとに行う。また、成形を行う際の昇温時、保温時、降温時のいずれの工程においてもグラファイト製成形容器10の回転を行う。

10 合成石英バルク50は、電気炉20内において自重及び重石40の重量により熱変形を起こし、グラファイト製成形容器10内の弾性部材30A、30B、30Cによって決められる形状に応じて成形される。

ここで、加圧成形を行なう際に合成石英バルク50に加える圧力は、1~20kg/cm<sup>2</sup>であることが好ましい。合成石英バルク50に加える圧力が1kg/cm<sup>2</sup>未満であるとリーズナブルな時間内に十分な加圧成形を完了することができない場合があり、一方、合成石英バルク50に加える圧力が20kg/cm<sup>2</sup>を超えると、残留応力の点で不具合を招く傾向が大きくなる。

また、加圧成形時の保持温度は、1750~1850℃とし、その温度での保持時間を10~30分間にする。このようにすることにより合成石英バルク50とグラファイト成形容器10の構成材料が反応してしまう不具合の発生をより効果的に防止できる。また、合成石英バルクの結晶化をより効果的に抑制することもできる。そして、成形後の石英ガラス成形体に生じる表面の凹凸及び亀裂の発生を防止することができる。更に、このような温度とその保持時間の範囲内で加圧成形を行うことにより、合成石英バルク50内部で発生する気泡の量を十分に抑制することもできる。

更に、合成石英バルク50を加圧成形時の保持温度にまで昇温する際の昇温速

度は、 $1 \sim 100^\circ\text{C}/\text{min}$ であることが好ましい。昇温速度が、 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 未満であると、合成石英バルクが結晶化する不具合や合成石英バルク内において不純物の拡散が促進される不具合を招く傾向が大きくなり、一方、昇温速度が、 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ を超えると、合成石英バルク50やグラファイト製成形容器10が破損する不具合を招く傾向が大きくなる。

また、合成石英バルク50を加圧成形後、合成石英バルク（石英ガラス成形体）50を加圧成形の保持温度から室温にまで降温する際の降温速度は、 $1 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ であることが好ましい。この降温速度が、 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 未満であると、合成石英バルクが結晶化する不具合や合成石英バルク内において不純物の拡散が促進される不具合を招く傾向が大きくなり、一方、この降温速度が、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ を超えると、残留応力の不具合やガラス構造が不安定となる不具合を招く傾向が大きくなる。ガラス構造が不安定になると、成形後の石英ガラス成形体の初期透過率や耐レーザ性等の透過特性が悪化する。

加圧成形の際に合成石英バルク50の内部に発生する気泡は、合成石英バルク50とグラファイト製成形容器50の間に挿入されている通気性を有する弾性部材30A～30Cにより、合成石英バルクの外部に速やかに逸散させられる。そのため、成形後の合成石英バルク（石英ガラス成形体）50の内部に残存する気泡の量は十分に抑制される。また、通気性を有する弾性部材30A～30Cは、合成石英バルク50とグラファイト製成形容器50との間に生じる圧縮応力及び引張応力の吸収媒体として機能するので、加圧成形後の冷却過程で両者間に生じる応力の発生を十分に抑制する。そのため、成形後の合成石英バルク（石英ガラス成形体）50とグラファイト製成形容器50にはひび割れや破損が生じない。

以上の説明においては、成形容器として、グラファイト製成形容器を例に説明したが、成形容器の構成材料は加圧成形の温度及び圧力条件の下での使用に耐え得るものであれば特に限定されるものではなく、グラファイト以外のカーボン材料やセラミックス材料も使用可能である。



また、以上の説明においては、合成石英バルクを高温で成形する加圧手段として重石を使用する場合について説明したが、本発明の石英ガラスの成形方法及びその成形装置に使用する加圧手段は特に限定されるものではない。例えば、加圧手段としてH I P（高温等圧プレス）、機械式プレスを用いてもよい。

- 5       以下、実施例を用いて本発明の石英ガラスの成形方法及びその成形装置について詳細に説明する。なお、便宜上、以下の説明においては、図1に示した構成要素と同一又は相当する部分については同一の符号を付すことにする。

[実施例1]

10       まず、合成炉を用いて、直接法（火炎加水分解法）により不純物としてOH基を1000ppm含む円筒型の合成石英バルク（ $\phi$ 400mm×t800mm）50を製造した。

15       一方、図1に示したものと同様の円筒形のグラファイト製成形容器（容器内部；直径230mm×高さ100mm）10と、グラファイト製の天板12（直径230mm×高さ10mm）と、グラファイト製の底板14（直径230mm×高さ10mm）を準備した。グラファイト製成形容器10内には、カーボンファイバー製の弾性部材（日本カーボン株式会社製、商品名「カーボンフェルト」）30A、30B、30Cが図1と同様にそれぞれ配置されている。これらのカーボンファイバー製の弾性部材30A、30B、30C（幅W30C；2～10mm）は、それぞれグラファイト製成形容器10内部の大きさに対応した形状と大きさのものを用意した。

20

      また、カーボンファイバー製の弾性部材30B、30Cの厚みは、それぞれ2～3mm、10mmであり、かさ密度はすべて0.25g/cm<sup>3</sup>とした。なお、弾性部材30Aについては、弾性部材30Bと同様のものを2枚重ねて使用した。すなわち、弾性部材30Aの厚みは、4～6mmとした。

25       次に、図1と同様の状態で円筒型の合成石英バルク50をグラファイト製成形容器10内に収納した。その後、カーボンファイバー製の弾性部材30Aの上部

にグラファイト製の重石（総重量；5 kg）40を載置し、更にグラファイト製成形容器10に天板12をはめ込んだ。次に、円筒型の合成石英バルク50を収納したグラファイト製成形容器10を、図1と同様の状態で電気炉20内の回転可能な設置台に設置した。

- 5       次に、電気炉20内に不活性ガスとして $N_2$ （5 atm）を導入して電気炉20内の空気を $N_2$ 置換した。その後、電気炉20内の設置台を回転速度を1 rpmに保持して回転させながら、昇温速度を $10^\circ C/min$ として $1750^\circ C$ に到達するまで電気炉20内を加熱した。電気炉20内が $1750^\circ C$ に到達した後、この温度で30分保持しグラファイト製成形容器10内の合成石英バルク50加
- 10       圧成形を行った。30分経過後、降温速度を $4^\circ C/min$ として室温にまで冷却した。冷却後、グラファイト製成形容器10内より加圧成形を施した円柱状の石英ガラス成形体（直径220 mm×高さ30 mm）を取り出した。

[実施例2]

- 15       加圧成形の保持温度を $1800^\circ C$ とした以外は実施例1と同様にして加圧成形を施した石英ガラス成形体を得た。

[実施例3]

VAD法により不純物としてFを30000 ppm含む合成石英バルクを製造したと、加圧成形の保持温度を $1775^\circ C$ とした以外は実施例1と同様にして加圧成形を施した石英ガラス成形体を得た。

- 20       [実施例4]

VAD法により不純物としてFを15000 ppm含む合成石英バルクを製造したと、加圧成形の保持温度を $1800^\circ C$ とした以外は実施例1と同様にして加圧成形を施した石英ガラス成形体を得た。

[参考例1]

- 25       グラファイト製成形容器10内の側面に弾性部材30Cを配置しなかったこと以外は実施例1と同様にして加圧成形を施した石英ガラス成形体を得た。

## [参考例 2]

グラファイト製成形容器 10 内の側面に弾性部材 30 C を配置しなかったこと、加圧成形の保持温度を 1800℃とした以外は実施例 1 と同様にして加圧成形を施した石英ガラス成形体を得た。

## 5 [参考例 3]

VAD 法により不純物として F を 30000 ppm 含む合成石英バルクを製造したこと、グラファイト製成形容器 10 内の側面に弾性部材 30 C を配置しなかったこと、加圧成形の保持温度を 1775℃とした以外は実施例 1 と同様にして加圧成形を施した石英ガラス成形体を得た。

## 10 [比較例 1]

グラファイト製成形容器 10 内に弾性部材 30 A を配置しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして加圧成形を施した石英ガラス成形体を得た。

## [比較例 2]

15 グラファイト製成形容器 10 内に弾性部材 30 A を配置しなかったこと、グラファイト製成形容器 10 内の底面に弾性部材 30 B を配置しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして加圧成形を施した石英ガラス成形体を得た。

## [比較例 3]

20 VAD 法により不純物として F を 30000 ppm 含む合成石英バルクを製造したこと、グラファイト製成形容器 10 内に弾性部材 30 A を配置しなかったこと、加圧成形の保持温度を 1775℃とした以外は実施例 1 と同様にして加圧成形を施した石英ガラス成形体を得た。

## [比較例 4]

25 VAD 法により不純物として F を 30000 ppm 含む合成石英バルクを製造したこと、グラファイト製成形容器 10 内に弾性部材 30 A を配置しなかったこと、グラファイト製成形容器 10 内の底面に弾性部材 30 B を配置しなかったこと、加圧成形の保持温度を 1775℃とした以外は実施例 1 と同様にして加

圧成形を施した石英ガラス成形体を得た。

[比較例 5]

グラファイト製成形容器 10 内に弾性部材を全く配置しなかった以外は実施例 1 と同様にして加圧成形を施した石英ガラス成形体を得た。

5 <成形後に得られた石英ガラス成形体の評価>

加圧成形を施した実施例 1～4、参考例 1～3 及び比較例 1～5 の円柱状の石英ガラス成形体について、それぞれを円柱の中心軸に垂直な面をとるようにして中央部で切断した。そして、その切断面を観察することによりそれぞれの合成石英バルクの内部に残存する気泡の量とその分布状態を比較して光学部材に適しているか否かについての評価を得た。これらの評価結果を表 1 に示す。

10 ここで、光学部材に適しているか否かについての評価基準は、A；気泡が全く残存せず、光学部材として使用可能、B；気泡が石英ガラス成形体の表面付近（0～約 2 mm の範囲）にのみ残存しており、表面を研磨することにより光学部材として使用可能、C；気泡が石英ガラス成形体の内部（約 2～約 5 mm の範囲）に残存しており、光学部材として使用不可能、D；気泡が石英ガラス成形体の内部（約 5～約 10 mm の範囲）に残存しており、光学部材として使用不可能、E；気泡が石英ガラス成形体の中心部から表面の広範囲の範囲に残存していると共に合成石英バルクの中心部から表面に連通した穴も形成されており、光学部材として使用不可能、とした。

15 <成形後の成形容器の状態>

20 加圧成形を施した実施例 1～4、参考例 1～3 及び比較例 1～5 の円柱状の石英ガラス成形体を得た後の成形容器の状態についても観察し、ひび割れや破損などの有無を比較した。これらの結果を表 1 に示す。

【表 1】

	合成法	弾性部材の 配置様式 (図 1 参照)	不純物濃度 /ppm	不活性ガス (保持圧力/atm)	保持温度 /°C	保持時間 /min	加圧成形後の石英 ガラス成形体内の 気泡の状態	加圧成形後の成形 容器の状態
実施例 1	直接法	図 1 と同様	[OH]=1000	N <sub>2</sub> (5)	1750	30	A	異常なし
実施例 2	直接法	図 1 と同様	[OH]=1000	N <sub>2</sub> (5)	1800	30	A	異常なし
実施例 3	VAD法	図 1 と同様	[F]=30000	N <sub>2</sub> (5)	1775	30	B	異常なし
実施例 4	VAD法	図 1 と同様	[F]=15000	N <sub>2</sub> (5)	1800	30	B	異常なし
参考例 1	直接法	30C なし	[OH]=1000	N <sub>2</sub> (5)	1750	30	B	容器破損
参考例 2	直接法	30C なし	[OH]=1000	N <sub>2</sub> (5)	1800	30	B	容器破損
参考例 3	VAD法	30C なし	[F]=30000	N <sub>2</sub> (5)	1775	30	B	容器破損
比較例 1	直接法	30A なし	[OH]=1000	N <sub>2</sub> (5)	1750	30	C	異常なし
比較例 2	直接法	30A, 30B なし	[OH]=1000	N <sub>2</sub> (5)	1750	30	C	異常なし
比較例 3	VAD法	30A なし	[F]=30000	N <sub>2</sub> (5)	1775	30	D	異常なし
比較例 4	VAD法	30A, 30B なし	[F]=30000	N <sub>2</sub> (5)	1775	30	E	異常なし
比較例 5	直接法	配置せず	[OH]=1000	N <sub>2</sub> (5)	1750	30	E	容器破損

表 1 に示した結果より、本発明の石英ガラスの成形方法及びその成形装置により成形した実施例 1～4、参考例 1～3 の石英ガラス成形体は、成形後の石英ガラス成形体の内部に残存する気泡の量を十分に抑制できることが確認された。一方、通気性を有する弾性部材を円柱状の石英ガラス成形体の上面及び／又は下面に配置しなかった比較例 1～5 の石英ガラス成形体は、多量の気泡が成形後の石英ガラス成形体の内部の広い範囲にわたって残存していることが確認された。

以上のことから、本発明の石英ガラスの成形方法及びその成形装置により、石英ガラスを歩留まりよく製造できることが確認された。

特に、本発明の石英ガラスの成形方法及びその成形装置の最も好適な形態に対応する実施例 1～4 の合成石英バルクは、成形後の成形容器の状態もひび割れや破損がないことが確認され、通気性を有する弾性部材を合成石英バルクの側面に配置すること（図 1 の弾性部材 30C を参照）により、石英ガラスをより高い生産性のもとで製造できることが確認された。

更に、不純物として高濃度の F 成分を添加した実施例 3、実施例 4 及び参考例 3 の石英ガラス成形体のすべてにおいて、成形後のそれぞれの石英ガラス成形体の内部に残存する気泡の量が十分に抑制されていることが確認された。このことから、本発明の石英ガラスの成形方法及びその成形装置が、屈折率を変化させる成分を添加した成形時に多量の気泡が発生し易く然も成形後の内部に気泡が残し易い粘性の大きな合成石英ガラスについても有効であることが確認された。

#### 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、成形後の石英ガラス成形体の内部に残存する気泡の量を十分に抑制することができる。また、成形後の冷却過程で合成石英バルクとグラファイトとの間に生じる応力の発生を十分に抑制することが可能になる。

従って、四塩化ケイ素、シラン、有機ケイ素等のケイ素化合物を原料として製

造される合成石英ガラスや、更には Ge、Ti、B、F、Al 等の屈折率を変化させる成分を添加した合成石英ガラスを加圧成形して、例えばレチクル基板や結像光学系等の光学部材に適した気泡の残存やひび割れのない優れた光学特性を有する石英ガラス成形体を歩留まりよく製造することのできる方法、及びそのための成形装置を提供することができる。

5

## 請求の範囲

1. 少なくとも一組の対向する面を有する合成石英バルクの前記面を加圧手段により高温条件のもとで加圧する石英ガラスの成形方法であって、  
前記加圧手段と該加圧手段により加圧される前記合成石英バルクの前記面との間に通気性を有する弾性部材が配置されており、該弾性部材を介して前記加圧手段により前記合成石英バルクを加圧する石英ガラスの成形方法。  
5
2. 前記弾性部材が、カーボンファイバー製の織布又は不織布である請求項 1 に記載の成形方法。
3. 前記弾性部材が、セラミックファイバー製の織布又は不織布である請求項 1 に記載の成形方法。  
10
4. 前記加圧手段による加圧が、大気圧以上の圧力で且つ不活性ガス雰囲気のもとで行われる請求項 1 に記載の成形方法。
5. 前記加圧手段による加圧が 1750～1850℃の温度で且つ 10～30 分間行われる請求項 1 に記載の成形方法。
6. 前記合成石英バルクが、前記一組の対向する面の外縁を結ぶ側面を有しており、前記側面と前記加圧手段との間に弾性部材が更に配置されている請求項 1 に記載の成形方法。  
15
7. 前記側面と前記加圧手段との間に配置されている前記弾性部材の幅が、前記合成石英バルクの成形後の厚み以下である請求項 6 に記載の成形方法。
8. 前記弾性部材のかさ密度が 0.1～0.5 g/cm<sup>3</sup>である請求項 1 に記載の成形方法。  
20
9. 前記弾性部材の厚みが 1～20 mm である請求項 1 に記載の成形方法。
10. 少なくとも一組の対向する面を有する合成石英バルクを収納する成形容器と、前記合成石英バルクの前記面を高温条件のもとで加圧する加圧手段と、  
前記成形容器を加熱する加熱器とを備えた石英ガラスの成形装置において、  
25 前記加圧手段と該加圧手段により加圧される前記合成石英バルクの前記面との



間に通気性を有する弾性部材が配置されており、該弾性部材を介して前記加圧手段により前記合成石英バルクを加圧する石英ガラスの成形装置。

図1

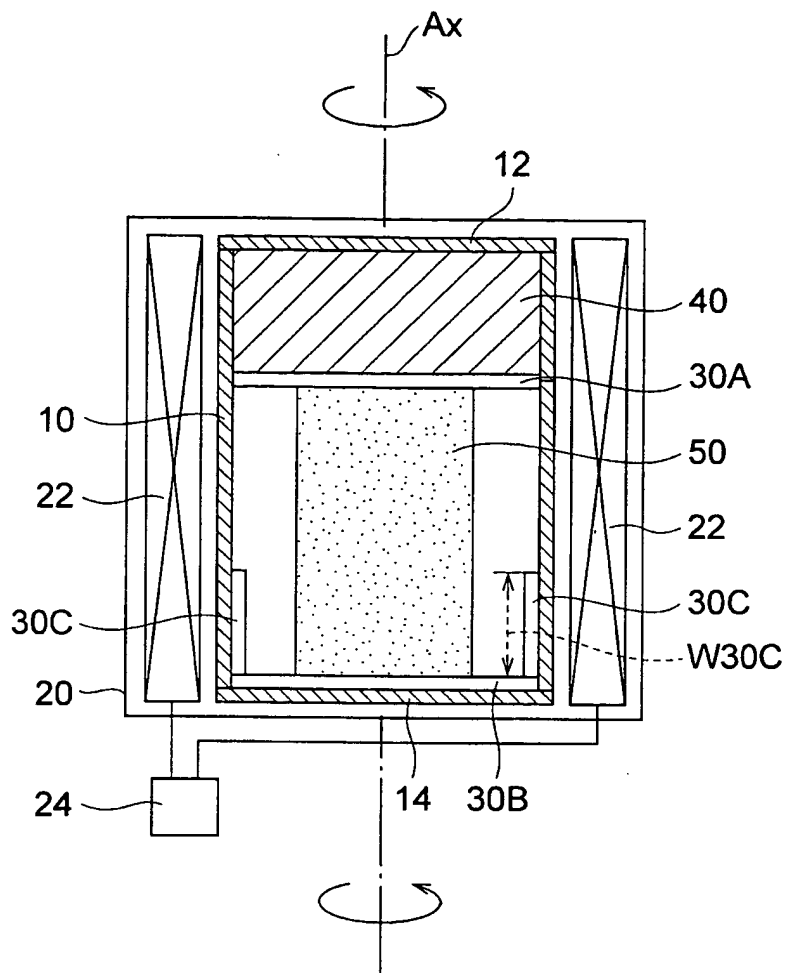
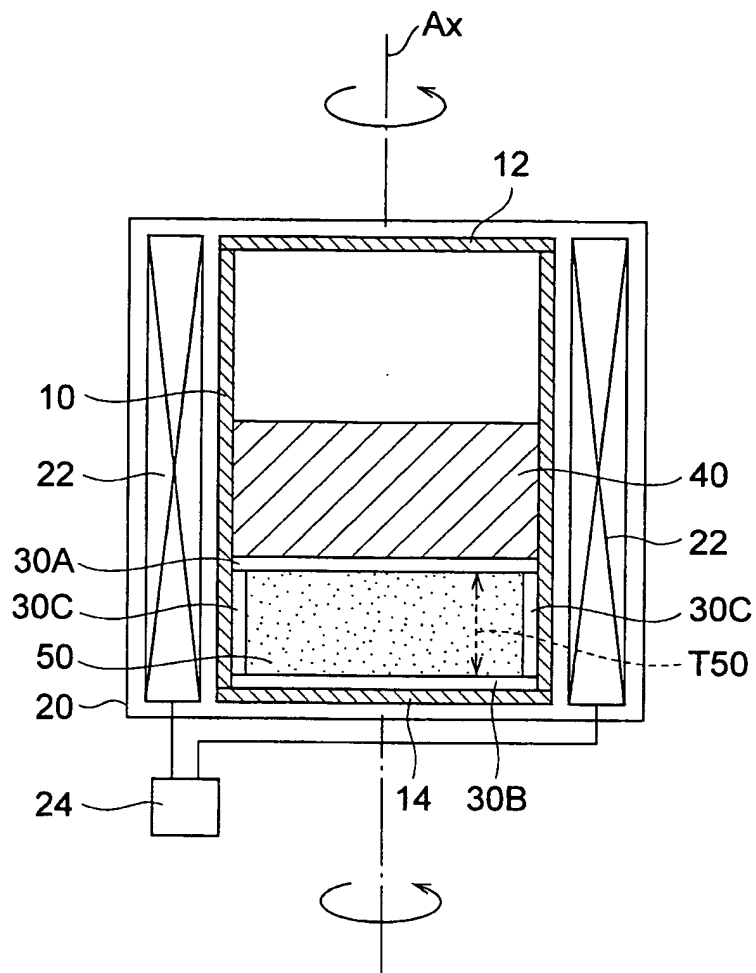


図2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00469

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> C03B 20/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> C03B 20/00 C03B 11/00 - 11/16		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 57-92528, A (Mitsubishi Metal Corporation), 09 June, 1989 (09.06.89), page 1, lower left column, lines 1-18; page 2, upper left column, line 17-20; page 2, upper right column, line 19 to page 3, upper right column, line 1 (Family: none)	1-2, 4-10 3
Y	JP, 05-017174, A (TOSHIBA CERAMICS CO., LTD.), 26 January, 1993 (26.01.93), column 2, line 31-40; column 3, lines 42-50 (Family: none)	1-10
Y	JP, 02-142440, U (Ube Industries, Ltd.), 03 December, 1990 (03.12.90), claims of utility model (Family: none)	1-10
Y	US, 4678495, A (Nippon Sheet Glass Company, Limited), 07 July, 1987 (07.07.87) & JP, 61-127628, A & DE, 3541773, A & GB, 2168339, A & FR, 2573749, A	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* "A" "E" "L" "O" "P"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" "X" "Y" "&"
Date of the actual completion of the international search 29 March, 2000 (29.03.00)		Date of mailing of the international search report 11 April, 2000 (11.04.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.


## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00469

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 02-74331, A (Shinetsu Sekiei K.K.), 06 June, 1990 (06.06.90), Claims of Japanese Utility Model (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl.' C03B 20/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl.' C03B 20/00 C03B 11/00 - 11/16		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 57-92528, A (三菱金属株式会社) 09, 6月, 1982 (09.06.82), 第1頁左下欄第1行-第18行, 第2頁左上欄第17行- 第20行, 第2頁右上欄第19行-第3頁右上欄第1行 (ファミリーなし)	1-2, 4-10 3
Y	JP, 05-017174, A (東芝セラミックス株式会社) 26, 1月, 1993 (26.01.93), 第2欄第31行- 第40行, 第3欄第42行-第50行 (ファミリーなし)	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリ 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 29.03.00	国際調査報告の発送日 11.04.00	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 深草 祐一 電話番号 03-3581-1101 内線 3463	4T 9537 

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 02-142440, U (宇部興産株式会社) 03, 12月, 1990 (03. 12. 90), 実用新案登録請求の範囲, (ファミリーなし)	1-10
Y	US, 4678495, A (日本板硝子株式会社) 07, 7月, 1987 (07. 07. 87) & JP, 61-127628, A & DE, 3541773, A & GB, 2168339, A & FR, 2573749, A	1-10
A	JP, 02-74331, A (信越石英株式会社) 06, 6月, 1990 (06. 06. 90), 実用新案登録請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10